

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-047440

(43)Date of publication of application : 12.02.2002

(51)Int.Cl.

C09D 17/00

B41J 2/01

B41M 5/00

C09B 55/00

C09B 67/02

C09B 67/38

C09B 67/46

C09D 11/00

(21)Application number : 2000-234305

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 02.08.2000

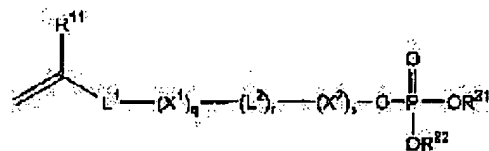
(72)Inventor : ISHIZUKA TAKAHIRO
YAMANOUCI JUNICHI

(54) COLORED FINE PARTICLE DISPERSION, INK FOR INK JET RECORDING AND INK JET RECORDING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a colored fine particle dispersion which has good handleability, odor and safety, is suitable for e.g. a water-base ink for writing, a water-base printing ink, and an ink for recording information, and is excellent particularly in dispersion stability and shelf stability since the dispersed particles have each a small diameter.

SOLUTION: The dispersion contains colored fine particles containing an oil-soluble dye and a vinyl polymer, wherein the vinyl polymer comprises a polymer obtained by polymerizing a monomer represented by formula (I) [wherein R¹¹ is H, a 1-4C alkyl, or Cl; L¹ is O, COO, a CONR¹², or phenylene; X¹ is CH₂, a CHR¹³, a CR¹³R¹⁴, CH₂CH₂O, a CH₂CHR¹³O, a CHR¹³CH₂O, an arylene, or a cycloalkylene; L² is O, CO, COO, OCO, a CONR¹², an NR¹²CO, an NR¹²COO, or an NR¹²CONR¹⁵; X² is CH₂, a CH₂CHR¹³, a CHR¹³CH₂, an arylene, or a cycloalkylene; q≥1; r=0 or 1; s=0 to 18; R¹² and R¹⁵ are each H, an alkyl, or an aryl; and R¹³, R¹⁴, R²¹ and R²² are each an alkyl, or an aryl].

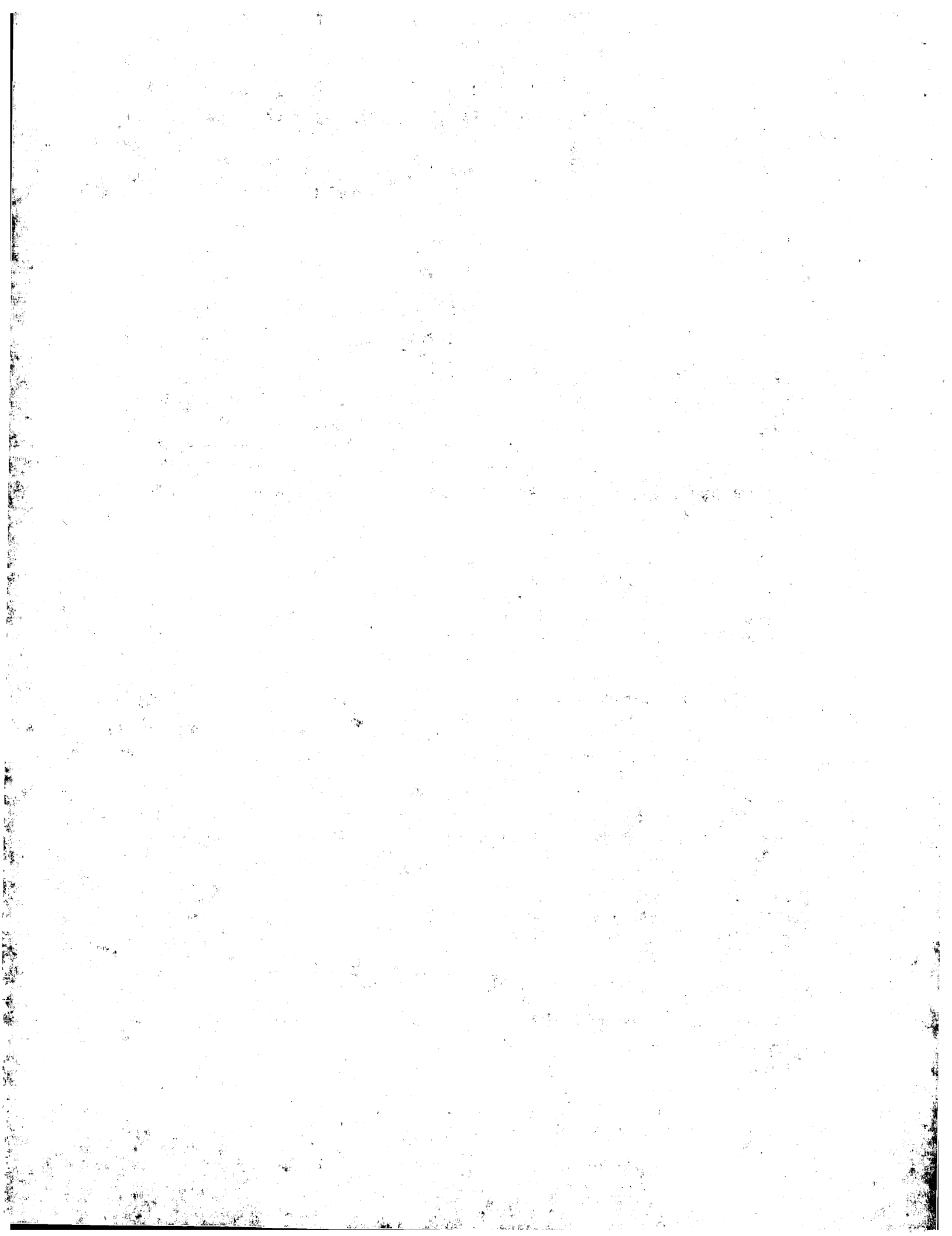


LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-47440

(P2002-47440A)

(43) 公開日 平成14年2月12日 (2002. 2. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 9 D 17/00		C 0 9 D 17/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 9 B 55/00	A 4 J 0 3 7
C 0 9 B 55/00		67/02	A 4 J 0 3 9
67/02		67/38	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-234305 (P2000-234305)

(22) 出願日 平成12年8月2日 (2000. 8. 2)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 石塚 孝宏

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 山之内 淳一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

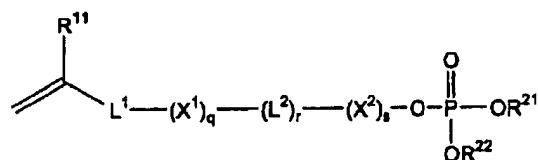
(54) 【発明の名称】 着色微粒子分散物、インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 取扱性、臭気、安全性を備え、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適であり、分散粒子の粒径が小さく、分散物の分散安定性及び保存安定性に特に優れる着色微粒子分散物を提供する。

【解決手段】 油溶性染料とビニルポリマーとを含む着色微粒子を含有する着色微粒子分散物であって、前記ビニルポリマーが、下記一般式 (I) で表されるモノマーを重合して得られるポリマーであることを特徴とする着色微粒子分散物である [R¹¹: H、炭素数1~4のアルキル基、Cl; L¹: O、COO、OCO、CONR¹²、フェニル基; X¹: CH₂、CHR¹³、CR¹³R¹⁴、CH₂CH₂O、CH₂CHR¹³O、CHR¹³CH₂O、アリール基、シクロアルキル基; L²: O、CO、COO、OCO、CONR¹²、NR¹²CO、NR¹²COO、NR¹²CONR¹⁵; X²: CH₂、CH₂CHR¹³、CHR¹³CH₂、アリール基、シクロアルキル基; q≥1; r=0, 1; s=0~18; R¹²、R¹⁵: H、アルキル基、アリール基; R¹³、R¹⁴、R²¹、R²²: アルキル基、アリール基]。

【化1】



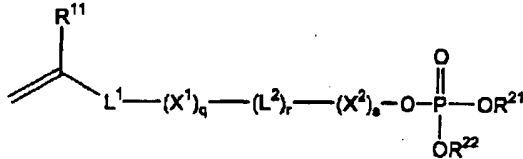
(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 油性染料とビニルポリマーとを含む着色微粒子を含有する着色微粒子分散物であって、前記ビニルポリマーが、下記一般式 (I) で表されるモノマーを重合して得られるポリマーであることを特徴とする着色微粒子分散物。

一般式 (I)

【化1】



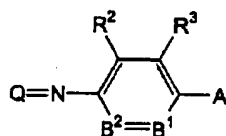
〔一般式 (I) 中、R¹¹は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は塩素原子を表す。L¹は、-O-、-COO-、-OCO-、-CONR¹²-、又は置換若しくは無置換のフェニレン基を表し、X¹は、-CH₂-、-CHR¹³-、-CR¹³R¹⁴-、-CH₂CH₂O-、-CH₂CHR¹³O-、-CHR¹³CH₂O-、置換若しくは無置換のアリーレン基、又は置換若しくは無置換のシクロアルキレン基を表す。L²は、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CONR¹²-、-NR¹²CO-、-NR¹²COO-、又は-NR¹²CONR¹⁵-を表し、X²は、-CH₂-、-CH₂CHR¹³-、-CHR¹³CH₂-、置換若しくは無置換のアリーレン基、又は置換若しくは無置換のシクロアルキレン基を表す。qは1以上の整数を表し、rは0又は1を表し、sは0～18の整数を表す。R¹²及びR¹⁵は、それぞれ独立に水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。R¹³、R¹⁴、R²¹及びR²²は、それぞれ独立に置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。〕

【請求項2】 ビニルポリマーがイオン性基を有し、該イオン性基の含有量が、0.2mmol/g以上4.0mmol/g以下である請求項1に記載の着色微粒子分散物。

【請求項3】 油性染料が下記一般式 (II) で表される請求項1又は2に記載の着色微粒子分散物。

一般式 (II)

【化2】



〔一般式 (II) 中、Qは、一般式 (II) で表わされる化合物が可視域及び／又は近赤外域に吸収を有するために必要な原子団を表す。Aは、-NR⁴R⁵又はヒドロキシ基を表し、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立に水素原子、ア

ルキル基、アリール基、複素環基を表す。B¹は、=C(R⁶)-又は=N-を表し、B²は、-C(R⁷)=又は=N=を表す。R²、R³、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に水素原子、置換基を表す。R²とR³、R³とR⁴、R⁴とR⁵、R⁵とR⁶及びR⁶とR⁷は、互いに結合して環を形成してもよい。〕

【請求項4】 着色微粒子が、油性染料とビニルポリマーとを含有する有機溶媒相に水を投入して乳化させること、及び水中に油性染料とビニルポリマーとを含有する有機溶媒相を投入して乳化させることのいずれか一方により製造される請求項1から3までのいずれか1項に記載の着色微粒子分散物。

【請求項5】 着色微粒子が、ビニルポリマー、油性染料及び疎水性高沸点有機溶媒を含有する請求項1から4までのいずれか1項に記載の着色微粒子分散物。

【請求項6】 請求項1から5までのいずれか1項に記載の着色微粒子分散物を含有してなることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項7】 請求項6に記載のインクジェット記録用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、油性染料を含有する水系の着色微粒子分散物、及び該着色微粒子分散物を含有してなるインクジェット用インク並びにそれを用いたインクジェット記録方法に関し、詳しくは、色再現性が良好であり、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物、及びサーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適なインクジェット用インク並びにインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年のコンピュータの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭でも紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されている。インクジェット記録用インクとしては、油性インク、水性インク、固体状インクが知られているが、これらの中でも、製造容易性、取扱性、臭気性、安全性等の点で水性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。

【0003】しかし、前記水性インクの多くは、分子状態で溶解する水溶性染料を用いているため、透明性及び色濃度が高いという利点があるものの、染料が水溶性であるため耐水性に劣り、いわゆる普通紙に印字すると滲み(ブリード)を生じて著しく印字品質が低下したり、耐光性にも劣るという問題がある。

【0004】前記問題を解決する目的で、顔料や分散染料を用いた水性インクが、例えば、特開昭56-157468号、特開平4-18468号、同10-110126号、同10-195355号等の各公報において提

3

案されている。ところが、これらの水性インクの場合、確かに耐水性はある程度向上はするが十分とは言えず、しかも水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安定性に欠け、インク吐出口での目詰まりを起し易い等の問題がある。また、これらの水性インクの場合、一般に色相に劣り、色調不良に基づく色再現性に問題がある。更に、最近のインクジェット技術の高画質化志向の高まりによって使用されるようになった、表面に多孔質無機微粒子を含むインク受容層を設けた記録紙（以下、「写真画質用紙」ということがある。）においては、前記顔料や染料を用いた水性インクは染込み性に乏しく、手で擦ると表面から前記染料や顔料が剥離し易いという問題もある。

【0005】一方、特開昭58-45272号、特開平6-340835号、同7-268254号、同7-268257号、同7-268260号の各公報では、ウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。また、特開平11-140362号公報では、カルボン酸と連鎖移動剤の存在下で重合したラテックスを着色剤と凝集させる方法が提案されている。しかしながら、前記方法により得られたインクジェット用インクの場合、色調が不十分で色再現性に劣り、所望の濃度に染料を内包させた時の染料内包ポリマー分散物の分散安定性にも劣る。更に、上記と同様に、無機微粒子をインク受容層を含む写真画質用紙に印字した場合には、消しゴム等による耐擦過性が不十分であるという問題がある。

【0006】また、特開平9-59552号、同9-11163号、同9-255887号、同10-36728号、同11-286637号等の各公報では、カラー写真カプラーに芳香族ジアミンをカップリングさせた色素を使用することにより、上記の色調を改良できることが開示されている。しかしながら、これらにおいては、分散物の粒径あるいは粒径分布が大きくなる傾向にあり、分散安定性や印字適性の点で十分でなく、受像紙の種類によって色調が変化したり、耐擦過性に劣るといった問題がある。

【0007】以上の通り、取扱性、臭気、安全性を具備すると共に、分散粒子の粒径が小さく、分散物の分散安定性及び保存安定性に特に優れ、従って、インクに適用した場合に、ノズル先端での目詰まりがなく吐出安定性に優れ、紙依存性がなく発色性、色調（色相）に優れ、前記写真画質用紙を用いた場合でもインク浸透性に優れ、印字後の耐光性、特に耐水性、耐擦過性に優れ、高濃度で高画質の記録を可能とする着色微粒子分散物は、未だ提供されていないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、取扱性、臭気、安全性を備

(3)

4

え、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適であり、分散粒子の粒径が小さく、分散物の分散安定性及び保存安定性に特に優れる着色微粒子分散物を提供することを目的とする。本発明は、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、取扱性、臭気、安全性を備え、分散粒子の粒径が小さく分散安定性、保存安定性に特に優れ、ノズル先端での目詰まりの発生がなく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性、特に色調（色相）に優れ、写真画質用紙へのインク浸透性にも優れ、記録後の耐光性、特に耐水性、耐擦過性に優れ、高濃度かつ高画質に記録しうるインクジェット記録用インクを提供することを目的とする。本発明は、取扱性、臭気、安全性を備え、ノズル先端での目詰まりによる吐出不良を解消し、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性、特に色調（色相）に優れ、写真画質用紙へのインク浸透性にも優れ、記録後の耐光性、特に耐水性、耐擦過性に優れ、高濃度かつ高画質の記録を可能とするインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

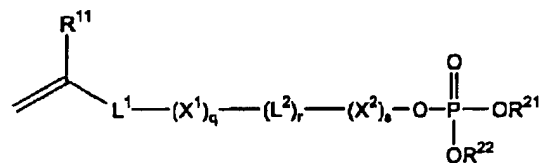
【0009】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 油性染料とビニルポリマーとを含む着色微粒子を含有する着色微粒子分散物であって、前記ビニルポリマーが、下記一般式（I）で表されるモノマーを重合して得られるポリマーであることを特徴とする着色微粒子分散物である。

【0010】一般式（I）

【化3】



【0011】〔一般式（I）中、R¹¹は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は塩素原子を表す。L¹は、-O-、-COO-、-OCO-、-CONR¹²-、又は置換若しくは無置換のフェニレン基を表し、X¹は、-CH₂-、-CHR¹³-、-CR¹³R¹⁴-、-CH₂CH₂O-、-CH₂CHR¹³O-、-CHR¹³CH₂O-、置換若しくは無置換のアリーレン基、又は置換若しくは無置換のシクロアルキレン基を表す。L²は、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CONR¹²-、-NR¹²CO-、-NR¹²COO-、又は-NR¹²CONR¹⁵-を表し、X²は、-CH₂-、-CH₂CHR¹³-、-CHR¹³CH₂-、置換若しくは無置換のアリーレン基、又は置換若しくは無置換のシクロアルキレン基を表す。qは1の整数以上を表し、rは0又は1を表し、sは0～18の整数を表す。R¹²及びR¹⁵は、そ

5

れぞれ独立に水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。

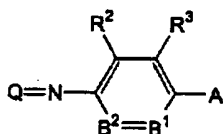
R¹³、R¹⁴、R²¹及びR²²は、それぞれ独立に置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。]

【0012】<2> ビニルポリマーがイオン性基を有し、該イオン性基の含有量が、0.2mmol/g以上4.0mmol/g以下である前記<1>に記載の着色微粒子分散物である。

【0013】<3> 油溶性染料が下記一般式 (II) で表される前記<1>又は<2>に記載の着色微粒子分散物である。

【0014】一般式 (II)

【化4】



【0015】〔一般式 (II) 中、Qは、一般式 (II) で表わされる化合物が可視域及び/又は近赤外域に吸収を有するために必要な原子団を表す。Aは、-NR⁴R⁵又はヒドロキシ基を表し、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基を表す。B¹は、=C(R⁶)-又は=N-を表し、B²は、-C(R⁷)=又は-N=を表す。R²、R³、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に水素原子、置換基を表す。R²とR³、R³とR⁴、R⁴とR⁵、R⁵とR⁶及びR⁶とR⁷は、互いに結合して環を形成してもよい。]

【0016】<4> 着色微粒子が、油溶性染料とビニルポリマーとを含有する有機溶媒相に水を投入して乳化させること、及び水中に油溶性染料とビニルポリマーとを含有する有機溶媒相を投入して乳化させることのいずれか一方により製造される前記<1>～<3>までのいずれか1項に記載の着色微粒子分散物である。

<5> 着色微粒子が、ビニルポリマー、油溶性染料及び疎水性高沸点有機溶媒を含有する前記<1>～<4>までのいずれか1項に記載の着色微粒子分散物である。

【0017】<6> 前記<1>～<5>までのいずれか1項に記載の着色微粒子分散物を含有してなることを特徴とするインクジェット記録用インクである。

<7> 前記<6>に記載のインクジェット記録用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法である。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の着色微粒子分散物においては、ビニルポリマーとして、特に後述の一般式 (I) で表されるモノマーを重合成分に含むビニルポリマーを含有してなる。また、本発明のインクジェット記録用インクにおいては、前記本発明の着色微粒子分散物を含有

(4)

6

してなり、本発明のインクジェット記録方法においては、前記インクジェット記録用インクが用いられる。以下、本発明の着色微粒子分散物について詳細に説明し、該説明を通じて、本発明のインクジェット記録用インク、及びインクジェット記録方法についても詳述する。

【0019】(着色微粒子分散物) 本発明の着色微粒子分散物は、油溶性染料とビニルポリマーとを含む着色微粒子を含有してなり、該着色微粒子を水系媒体に分散して構成される。

【0020】-油溶性染料-

本発明に使用可能な油溶性染料のうち、イエロー染料としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料等があり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0021】本発明に使用可能な油溶性染料のうちマゼンタ染料としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドン等のようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。

【0022】本発明に使用可能な油溶性染料のうちシアン染料としては、任意のものを使用することができる。例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料あるいはカップリング成分としてピロロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。

【0023】前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオン

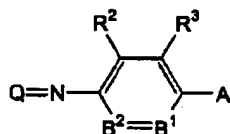
7

はアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、更にはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0024】中でも、写真材料におけるカプラー及び現像主薬から生成する色素が有効であり、そのような色素としては、下記一般式 (II) で表される色素が好ましい。

【0025】一般式 (II)

【化5】



【0026】前記一般式 (II) において、Aは、 $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表す。R⁴及びR⁵は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表す。

【0027】前記アルキル基としては、直鎖状、分岐状若しくは環状の置換又は無置換のアルキル基が挙げられ、アルキル基以外に、シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、環構造が多いトリシクロ構造等が含まれる。

【0028】前記アルキル基の中でも、炭素数1～30のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、エイコシル基、2-クロロエチル基、2-シアノエチル基、2-エチルヘキシル基等がより好ましい。前記シクロアルキル基の中でも、炭素数3～30の置換又は無置換のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4-n-ドデシルシクロヘキシル基等がより好ましい。前記ビスシクロアルキル基の中でも、炭素数5～30の置換又は無置換のビスシクロアルキル基、つまり炭素数5～30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基が好ましく、例えば、ビスシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル基、ビスシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル基等がより好ましい。以下に説明する置換基中のアルキル基 (例えば、アルキルチオ基のアルキル基) もこのような概念のアルキル基を表す。

【0029】前記アリール基の中でも、炭素数6～30の置換又は無置換のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、p-トリル基、ナフチル基、m-クロロフェニル基、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル基等がより好ましい。

【0030】前記複素環基の中でも、5員又は6員の、置換又は無置換の、芳香族又は非芳香族の複素環化合物から、一個の水素原子を取り除いた一価の基が好ましく、炭素数3～30の、5員又は6員の、芳香族の複素

(5)

8

環基がより好ましく、例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基が特に好ましい。

【0031】前記R⁴及びR⁵が、アルキル基、アリール基又は複素環基である場合、R⁴及びR⁵で表される基は、更に置換基を有してもよい。前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基 (シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む)、アルケニル基 (シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、複素環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基 (アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及び複素環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基等が挙げられる。

【0032】前記ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。

【0033】前記アルキル基としては、直鎖状、分岐状若しくは環状の置換又は無置換のアルキル基が挙げられ、アルキル基以外に、シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、環構造が多いトリシクロ構造等が含まれる。

【0034】前記アルキル基の中でも、炭素数1～30のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、エイコシル基、2-クロロエチル基、2-シアノエチル基、2-エチルヘキシル基等がより好ましい。前記シクロアルキル基の中でも、炭素数3～30の置換又は無置換のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4-n-ドデシルシクロヘキシル基等がより好ましい。前記ビスシクロアルキル基の中でも、炭素数5～30の置換又は無置換のビスシクロアルキル基、つまり炭素数5～30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基が好ましく、例えば、ビスシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル基、ビスシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル基等がより好ましい。以下に説明する置換基中のアルキル基 (例えば、アルキルチオ基のアルキル基) もこのような概念のアルキル基を表す。

【0035】前記アルケニル基としては、直鎖状、分岐

(6)

9

状若しくは環状の置換又は無置換のアルケニル基が挙げられ、アルケニル基以外に、シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基が含まれる。

【0036】前記アルケニル基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、プレニル基、ゲラニル基、オレイル基等が好ましい。前記シクロアルケニル基の中でも、炭素数3～30の置換又は無置換のシクロアルケニル基、つまり炭素数3～30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基が好ましく、例えば、2-シクロペンテン-1-イル基、2-シクロヘキセン-1-イル基等がより好ましい。前記ビシクロアルケニル基の中でも、置換又は無置換のビシクロアルケニル基が挙げられ、炭素数5～30の置換又は無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基が好ましく、例えば、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル基、ビシクロ[2, 2, 2]オクト-2-エン-4-イル基等がより好ましい。

【0037】前記アルキニル基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換のアルキニル基が好ましく、例えば、エチニル基、プロパルギル基、トリメチルシリルエチニル基等がより好ましい。

【0038】前記アリール基の中でも、炭素数6～30の置換又は無置換のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、p-トリル基、ナフチル基、m-クロロフェニル基、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル基等がより好ましい。

【0039】前記複素環基の中でも、5員又は6員の、置換又は無置換の、芳香族又は非芳香族の複素環化合物から、一個の水素原子を取り除いた一価の基が好ましく、炭素数3～30の、5員又は6員の、芳香族の複素環基がより好ましく、例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等が特に好ましい。

【0040】前記アルコキシ基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基等がより好ましい。

【0041】前記アリールオキシ基の中でも、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールオキシ基が好ましく、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-t-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ基等がより好ましい。

【0042】前記シリルオキシ基の中でも、炭素数3～20のシリルオキシ基が好ましく、例えば、トリメチルシリルオキシ基、t-ブチルジメチルシリルオキシ基等がより好ましい。

10

【0043】前記複素環オキシ基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換の複素環オキシ基が好ましく、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基等がより好ましい。

【0044】前記アシルオキシ基の中でも、ホルミルオキシ基、炭素数2～30の置換又は無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールカルボニルオキシ基等が好ましく、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ基等がより好ましい。

【0045】前記カルバモイルオキシ基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のカルバモイルオキシ基が好ましく、例えば、N, N-ジメチルカルバモイルオキシ基、N, N-ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、N, N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ基、N-n-オクチルカルバモイルオキシ基等がより好ましい。

【0046】前記アルコキシカルボニルオキシ基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましく、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基、n-オクチルカルボニルオキシ基等がより好ましい。

【0047】前記アリールオキシカルボニルオキシ基の中でも、炭素数7～30の置換又は無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましく、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基等がより好ましい。

【0048】前記アミノ基の中でも、アミノ基以外に、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルアミノ基、炭素数6～30の置換又は無置換のアニリノ基等が挙げられ、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、N-メチル-アニリノ基、ジフェニルアミノ基等が好ましい。

【0049】前記アシルアミノ基の中でも、ホルミルアミノ基、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールカルボニルアミノ基等が好ましく、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、3, 4, 5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ基等がより好ましい。

【0050】前記アミノカルボニルアミノ基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のアミノカルボニルアミノ基が好ましく、例えば、カルバモイルアミノ基、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ基、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボ

(7)

11

ニルアミノ基等がより好ましい。

【0051】前記アルコキシカルボニルアミノ基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換アルコキシカルボニルアミノ基が好ましく、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、*t*-ブトキシカルボニルアミノ基、*n*-オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-メトキシカルボニルアミノ基等がより好ましい。

【0052】前記アリールオキシカルボニルアミノ基の中でも、炭素数7～30の置換又は無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましく、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、*p*-クロロフェノキシカルボニルアミノ基、*m*-*n*-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基等がより好ましい。

【0053】前記スルファモイルアミノ基の中でも、炭素数0～30の置換又は無置換のスルファモイルアミノ基が好ましく、例えば、スルファモイルアミノ基、*N*、*N*-ジメチルアミノスルホニルアミノ基、*N*-*n*-オクチルアミノスルホニルアミノ基等がより好ましい。

【0054】前記アルキル及びアリールスルホニルアミノ基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールスルホニルアミノ基等が好ましく、例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、*p*-メチルフェニルスルホニルアミノ基等がより好ましい。

【0055】前記アルキルチオ基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルチオ基が好ましく、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-ヘキサデシルチオ基等がより好ましい。

【0056】前記アリールチオ基としては、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールチオ基が好ましく、例えば、フェニルチオ基、*p*-クロロフェニルチオ基、*m*-メトキシフェニルチオ基等がより好ましい。

【0057】前記複素環チオ基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換の複素環チオ基が好ましく、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ基等がより好ましい。

【0058】前記スルファモイル基の中でも、炭素数0～30の置換又は無置換のスルファモイル基が好ましく、例えば、*N*-エチルスルファモイル基、*N*-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、*N*、*N*-ジメチルスルファモイル基、*N*-アセチルスルファモイル基、*N*-ベンゾイルスルファモイル基、*N*-(*N*'-フェニルカルバモイル)スルファモイル基等がより好ましい。

【0059】前記アルキル及びアリールスルフィニル基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基、炭素数6～30の置換又は無置換のア

12

リールスルフィニル基等が好ましく、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、*p*-メチルフェニルスルフィニル基等がより好ましい。

【0060】前記アルキル及びアリールスルホニル基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルスルホニル基、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールスルホニル基等が好ましく、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、*p*-メチルフェニルスルホニル基等がより好ましい。

【0061】前記アシル基の中でも、ホルミル基、炭素数2～30の置換又は無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7～30の置換又は無置換のアリールカルボニル基等が好ましく、例えば、アセチル基、ピバロイル基、2-クロロアセチル基、ステアロイル基、ベンゾイル基、*p*-*n*-オクチルオキシフェニルカルボニル基等がより好ましい。

【0062】前記アリールオキシカルボニル基の中でも、炭素数7～30の置換又は無置換のアリールオキシカルボニル基が好ましく、例えば、フェノキシカルボニル基、*o*-クロロフェノキシカルボニル基、*m*-ニトロフェノキシカルボニル基、*p*-*t*-ブチルフェノキシカルボニル基等がより好ましい。

【0063】前記アルコキシカルボニル基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換アルコキシカルボニル基が好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*n*-オクタデシルオキシカルボニル基等がより好ましい。

【0064】前記カルバモイル基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のカルバモイル基が好ましく、例えば、カルバモイル基、*N*-メチルカルバモイル基、*N*、*N*-ジメチルカルバモイル基、*N*、*N*-ジ-*n*-オクチルカルバモイル基、*N*-(メチルスルホニル)カルバモイル基等がより好ましい。

【0065】前記アリール及び複素環アゾ基の中でも、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールアゾ基、炭素数3～30の置換又は無置換の複素環アゾ基が好ましく、例えば、フェニルアゾ基、*p*-クロロフェニルアゾ基、5-エチルチオ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルアゾ基等がより好ましい。

【0066】前記イミド基の中でも、*N*-スクシンイミド基、*N*-フタルイミド基等が好ましい。前記ホスフィノ基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換のホスフィノ基が好ましく、例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基等がより好ましい。前記ホスフィニル基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換のホスフィニル基が好ましく、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基等がより好ましい。

(8)

13

【0067】前記ホスフィニルオキシ基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換のホスフィニルオキシ基が好ましく、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基等がより好ましい。前記ホスフィニルアミノ基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換のホスフィニルアミノ基が好ましく、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基等がより好ましい。

【0068】前記シリル基の中でも、炭素数3～30の置換又は無置換のシリル基が好ましく、例えば、トリメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基等がより好ましい。

【0069】前記一般式 (II) において、Aは、 $-NR^4R^5$ が好ましい。 R^4 及び R^5 としては、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基が好ましく、水素原子、アルキル基又は置換アルキル基がより好ましく、炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～18の置換アルキル基が特に好ましい。

【0070】前記一般式 (II) において、 B^1 は、 $=C(R^6)-$ 又は $=N-$ を表す。 B^2 は、 $-C(R^7)=$ 又は $N=$ を表す。 B^1 及び B^2 が、同時に $-N=$ とならない場合が好ましく、 B^1 が $=C(R^6)-$ 、 B^2 が $-C(R^7)=$ となる場合がより好ましい。

【0071】前記一般式 (II) において、 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。前記置換基としては、炭素数1～30の置換基が好ましく、該置換基の具体例は、 R^4 及び R^5 で表される基の置換基として挙げたものと同じである。

【0072】 R^2 としては、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基、及びウレイド基が好ましく、水素原子及び炭素数1～3のアルキル基がより好ましい。

【0073】 R^3 、 R^6 、 R^7 としては、水素原子、炭素

14

数1～20のアルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基、及びウレイド基が好ましく、水素原子及び炭素数1～3のアルキル基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

【0074】尚、 R^2 と R^3 と、 R^3 と R^4 と、 R^4 と R^5 と、 R^5 と R^6 と、及び、 R^6 と R^7 とは、互いに結合して環を形成してもよい。

【0075】前記一般式 (II) において、Qは、一般式 (II) で表される化合物が可視域及び／又は近赤外域に吸収を有するために必要な原子団を表す。Qについての詳しい説明は、特願2000-80259号明細書に記載の通りである。前記原子団の好ましい例としては、特願2000-80259号明細書に記載の(Cp-1)～(Cp-28)が挙げられる。

【0076】前記一般式 (II) で表される油溶性アゾメチン色素は、その置換基に炭素数の総数が8～40の耐拡散基を少なくとも1つ有することが好ましく、炭素数の総数が10～30の耐拡散基を少なくとも1つ有することがより好ましい。前記一般式 (II) で表される油溶性アゾメチン色素は、分子内に色素の骨格を2個以上有するビス型、トリス型、テロマー型、又はポリマー型の化合物であってもよい。この場合には炭素数の範囲は規定外であってもよい。

【0077】前記一般式 (II) で表される油溶性アゾメチン色素は、分子内に褪色を抑制する効果がある原子団を有していてもよく、褪色を抑制する効果がある好ましい原子団は特開平3-205189号公報に記載されているものである。

【0078】以下に、前記一般式 (II) で表される油溶性アゾメチン色素の具体例 (例示化合物M-1～16及び例示化合物C-1～9) を示すが、本発明に用いられる油溶性色素は何らこれらに限定されるものではない。

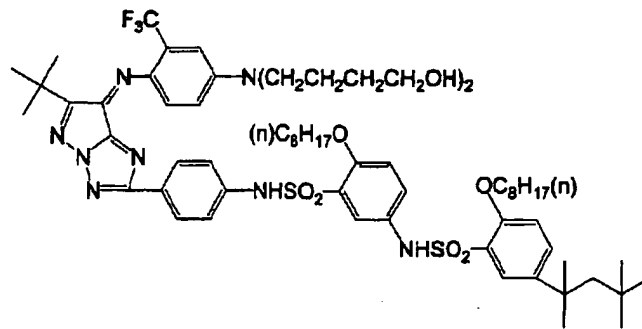
【0079】

【化6】

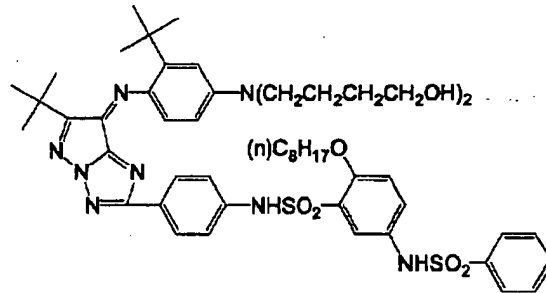
(9)

15
M-1

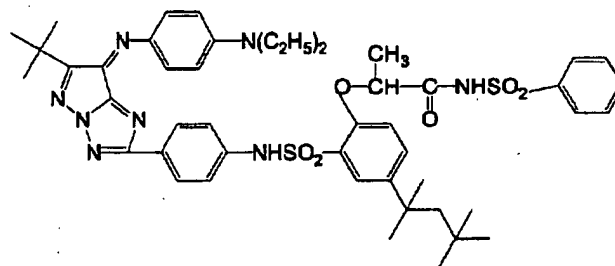
16



M-2



M-3



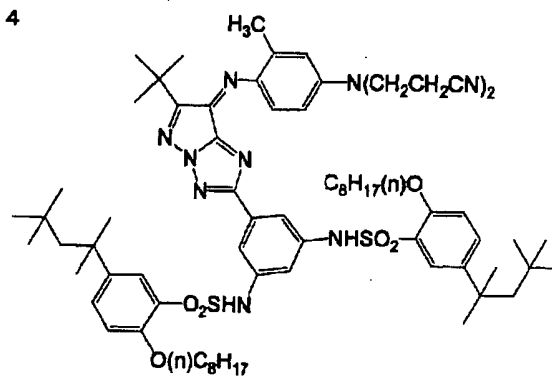
【0080】

【化7】

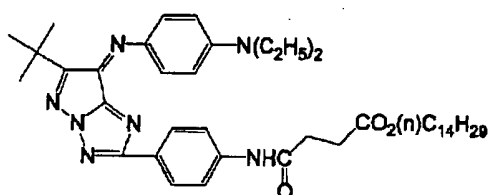
(10)

17
M-4

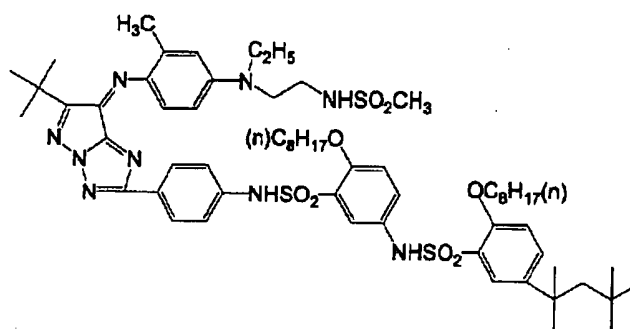
18



M-5



M-6



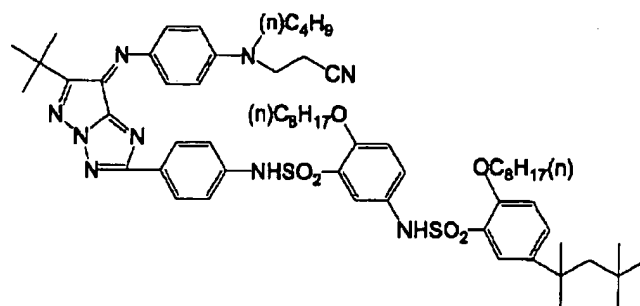
【0081】

30 【化8】

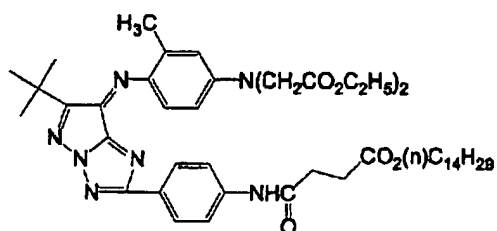
(11)

19
M-7

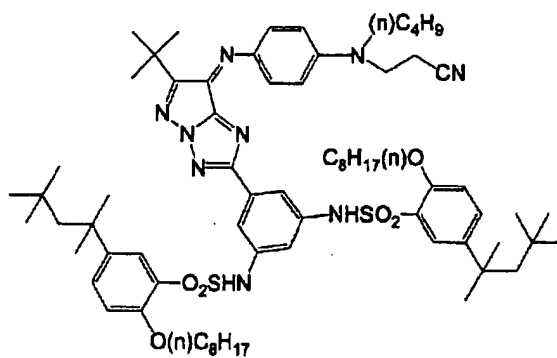
20



M-8



M-9



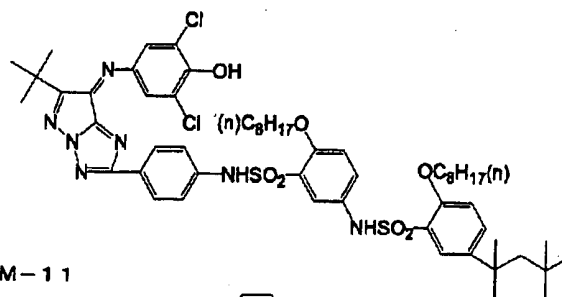
【0082】

30 【化9】

(12)

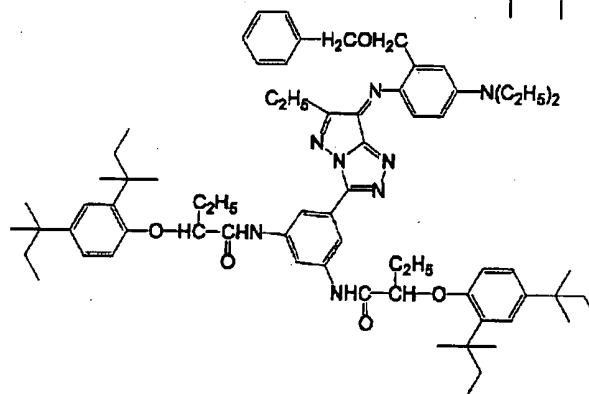
21

M-10

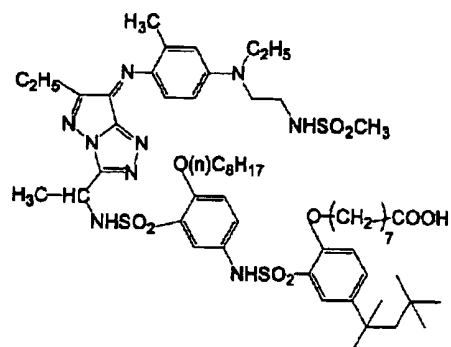


22

M-11



M-12



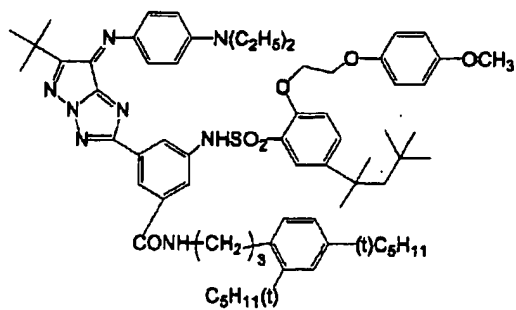
【0083】

【化10】

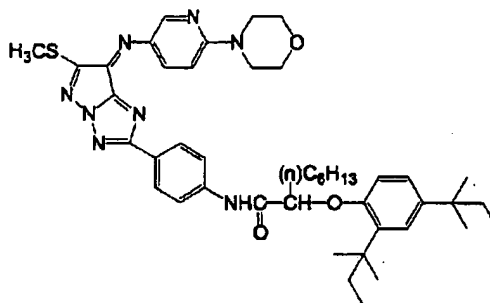
(13)

23
M-13

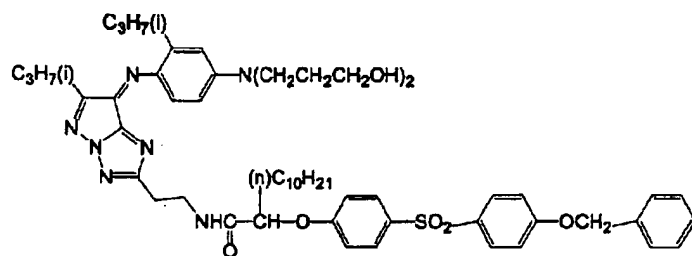
24



M-1 4



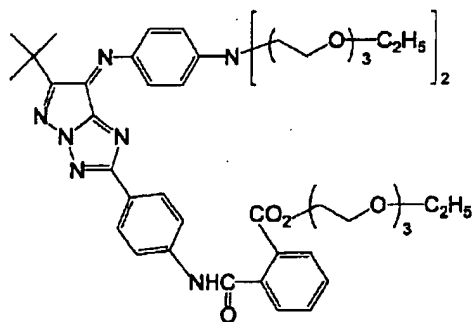
M-15



【 0 0 8 4 】

* * 【化 1 1】

M-16



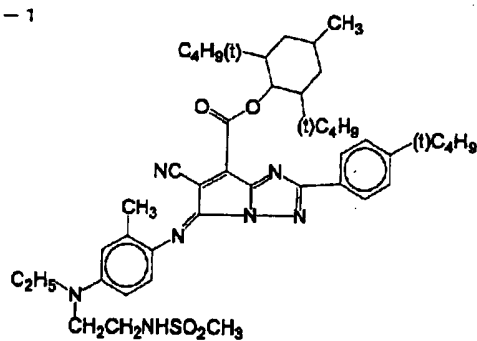
【0085】

40 【化12】

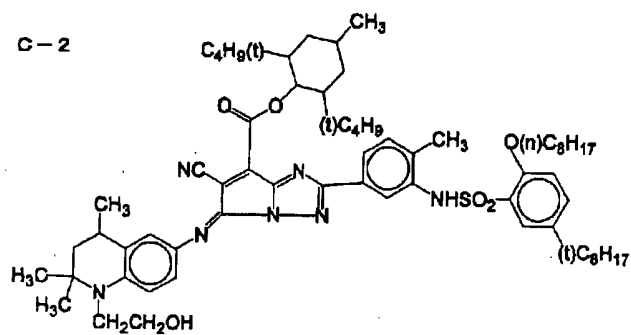
(14)

25
C-1

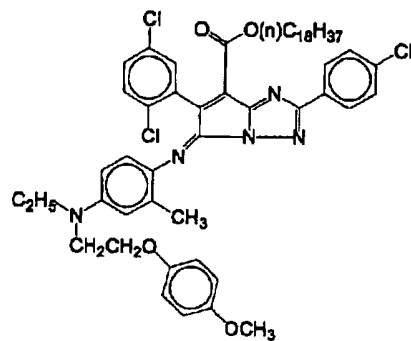
26



C-2



C-3



【0086】
【化13】

(15)

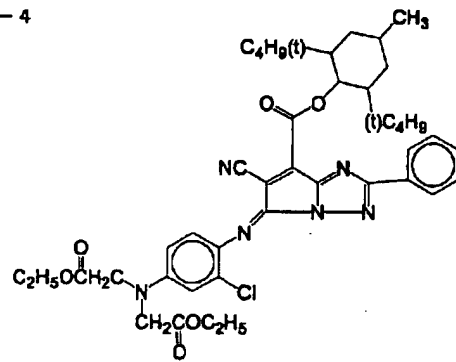
28

C-4

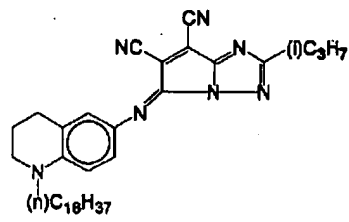
27

【0087】

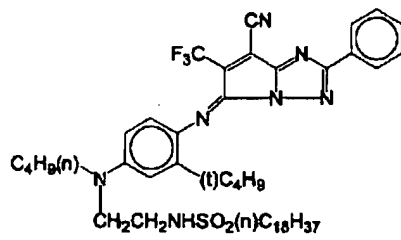
【化14】



C-5



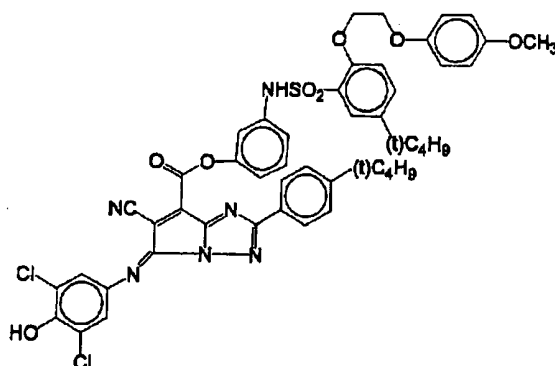
C-6



(16)

29
C-7

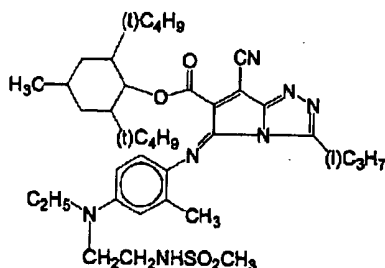
30



C-8



C-9



【0088】前記一般式 (II) で表される油性アゾメチン色素の具体例は、更に特願2000-78491号明細書及び同11-365188号明細書、特願2000-80259号明細書 (例示化合物D-1~34) に記載されているが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

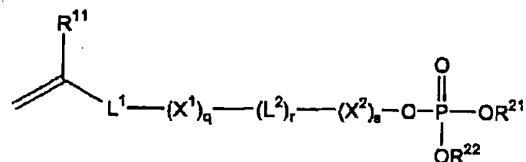
【0089】前記一般式 (II) で表される油性アゾメチン色素は、特開平4-126772号、同5-177959号、同9-292679号、同10-62926号、同11-158047号、特公平7-94180号等の各公報、特願2000-78491号及び同11-365188号明細書に記載された合成法を参考に合成することができる。

【0090】-ビニルポリマー-

本発明において、ビニルポリマーとは、下記一般式 (I) で表されるモノマー (以下、「モノマー [A]」) ということがある。) を重合して得られるポリマーであり、必要に応じて、他のモノマー (以下、「モノマー [B]」) という。) と共重合させた共重合体であってもよい。

【0091】一般式 (I)

【化15】



【0092】前記一般式 (I) 中、R¹¹は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基又は塩素原子を表し、中でも、水素原子又はメチル基が好ましい。前記L¹は、-O-、-COO-、-OCO-、-CONR¹²-、又は置換若しくは無置換のフェニレン基を表す。置換フェニレン基の置換基としては、例えば、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、フルオロ基、クロロ基、ヒドロキシ基等が挙げられる。中でも特に、-COO-、-CONR¹²-、無置換のフェニレン基が好ましく、-COO-、-CONH-がより好ましい。

【0093】前記一般式 (I) 中、X¹は、-CH₂-、-CHR¹³-、-CR¹³R¹⁴-、-CH₂CH₂O-、-CH₂CHR¹³O-、-CHR¹³CH₂O-、置換若しくは無置換のアリーレン基、又は置換若しくは無置換のシ

(17)

31

クロアルキレン基を表す。置換アリーレン基、置換シクロアルキレン基の置換基としては、例えば、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、フルオロ基、クロロ基等が挙げられる。前記 X^1 の中でも、 $-CH_2-$ 、 $-CHR^{13}-$ 、 $-CR^{13}R^{14}-$ 、 $-CH_2CHR^{13}O-$ 、 $-CHR^{13}CH_2O-$ が好ましく、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ がより好ましい。前記 q は1以上の整数を表し、中でも1～25の整数が好ましい。

【0094】前記 L^2 は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR^{12}-$ 、 $-NR^{12}CO-$ 、 $-NR^{12}COO-$ 、又は $-NR^{12}CONR^{15}-$ を表し、中でも、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR^{12}-$ 、 $-NR^{12}CO-$ が好ましく、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ がより好ましく、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ が特に好ましい。前記 r は0又は1を表し、中でも0が好ましい。

【0095】前記一般式(1)中、 X^2 は、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CHR^{13}-$ 、 $-CHR^{13}CH_2-$ 、置換若しくは無置換のアリーレン基、又は置換若しくは無置換のシクロアルキレン基を表す。置換アリーレン基、置換シクロアルキレン基の置換基は、 X^1 の置換基と同義である。中でも特に、 $-CH_2-$ 、置換又は無置換のアリーレン基、置換又は無置換のシクロアルキレン基が好ましく、 $-CH_2-$ 、フェニレン基、シクロアルキレン基がより好ましく、 $-CH_2-$ 、 o -フェニレン基、1, 2-シクロアルキレン基が特に好ましい。前記 s は0～18の整数を表し、中でも0～6の整数が好ましい。

【0096】前記一般式(1)中、 R^{12} 及び R^{15} は、それぞれ独立に水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。置換アルキル基、置換アリール基の置換基としては、例えば、ハロゲン、炭素数1～20のアルコキシ基等が挙げられる。中でも特に、水素原子、炭素数1～12の無置換のアルキル基、置換又は無置換及びフェニル基が好ましく、水素原子、炭素数1～8の無置換のアルキル基、無置換のフェニル基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

32

【0097】前記一般式(1)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。上記のうち、前記 R^{13} 、 R^{14} としては、炭素数1～12の無置換のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基が好ましく、炭素数1～8の無置換のアルキル基、無置換のフェニル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。また、前記 R^{21} 、 R^{22} としては、炭素数1～20の無置換のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基が好ましく、炭素数3～12の無置換のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基がより好ましく、炭素数3～12の無置換のアルキル基、無置換のフェニル基、炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～18のアルコキシ基を置換基とするフェニル基が特に好ましい。

【0098】前記ビニルポリマーは、水不溶性型、水分散(自己乳化)型、水溶性型のいずれであってもよいが、着色微粒子の製造容易性、分散安定性等の点からは水分散型のものが好ましい。

【0099】前記水分散型のビニルポリマーとしては、イオン解離型、非イオン性分散性基含有型、あるいはこれらの混合型のいずれであってもよい。前記イオン解離型のビニルポリマーとしては、三級アミノ基等のカチオン性基を含有するビニルポリマーや、カルボン酸、スルホン酸等のアニオン性基を含有するビニルポリマー等が挙げられる。前記非イオン性分散性基含有型のビニルポリマーとしては、ポリエチレンオキシ鎖等の非イオン性分散性基を含有するビニルポリマーが挙げられる。これらの中でも、着色微粒子の分散安定性の点で、アニオン性基を含有するイオン解離型のビニルポリマー、非イオン性分散性基含有型のビニルポリマー、混合型のビニルポリマーが好ましい。

【0100】以下、前記一般式(1)で表されるモノマー[A]の具体例[例示化合物VM-1～VM-16]を列挙する。但し、本発明においては、これらに限定されるものではない。

【0101】

【化16】

(18)

33

34

VM- No.	R ¹¹	L ¹	X ¹	q	L ²	r	X ²	s	R ²¹	R ²²
1	-CH ₃	-CO ₂ -	-CH ₂ -	2	-	0	-	0		
2	-H	-CO ₂ -	-CH ₂ -	2	-	0	-	0		
3	-H	-CO ₂ -	-CH ₂ CH ₂ O-	2	-CO-	1	-CH ₂ -	5		
4	-CH ₃	-CO ₂ -	-CH ₂ -	2	-O-	1	-CH ₂ -	2		
5	-CH ₃	-CO ₂ -	-CH ₂ -	2	-O-	1		1		
6	-CH ₃	-CONH-	-CH ₂ -	3	-	0	-	0		
7	-H	-CONH-		1	-	0	-	0		
8	-CH ₃	-CO ₂ -		2	-	0		1		

【0102】.

* * 【化17】

VM- No.	R ¹¹	L ¹	X ¹	q	L ²	r	X ²	s	R ²¹	R ²²
9	-H	-CONH-		1	-	0	-	0	-C ₈ H ₁₃	-C ₈ H ₁₃
10	-H	-CO ₂ -	-CH ₂ -	4	-O-	1		1		
11	-H	-CONH-	-CH ₂ -	1	-	0		1		
12	-CH ₃	-CO ₂ -		1	-OCO-	1	-CH ₂ -	5		
13	-H		-CH ₂ -	1	-OCO-	1	-CH ₂ -	5		
14	-CH ₃	-CONH-	-CH ₂ -	2	-NHCO-	1	-CH ₂ -	2		
15	-CH ₃	-CO ₂ -	-CH ₂ -	2	-NHCONH-	1	-CH ₂ -	2		
16	-H		-CH ₂ -	1	-OCO-	1	-CH ₂ -	3		

【0103】前記他のモノマー〔B〕としては、例えば、以下のものが挙げられる。アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類（エステル基は、脂肪族基、芳香族基であり、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*tert*-オクチル基、2-クロロエチル基、4-ブロモブチル基、シアノエチル基、2-アセトキシエチル基、フルフリル基、テトラヒドロフルフリル基、5-ヒドロキシペンチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシメチ

ル基、ブトキシメチル基、3-メトキシブチル基、2-（2-メトキシエトキシ）エチル基、2-（2-ブトキシエトキシ）エチル基、2, 2, 2-テトラフルオロエチル基、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシル基、フェニル基、2, 4, 5-テトラメチルフェニル基、4-クロロフェニル基等）；

【0104】ビニルエステル類〔例えば、置換基を有してもよい脂肪族カルボン酸ビニルエステル（例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート等）、置換基を有してもよい芳香

(19)

35

族カルボン酸ビニルエステル（例えば、安息香酸ビニル、4-メチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル等）等]；

【0105】アクリルアミド類〔例えば、アクリルアミド、N-モノ置換アクリルアミド、N-ジ置換アクリルアミド（置換基は、脂肪族基、芳香族基、シリル基であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、フェニル基、2, 4, 5-テトラメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、トリメチルシリル等）等]；

【0106】メタクリルアミド類〔例えば、メタクリルアミド、N-モノ置換メタクリルアミド、N-ジ置換メタクリルアミド（置換基は、脂肪族基、芳香族基、シリル基であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、フェニル基、2, 4, 5-テトラメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、トリメチルシリル基等）等]；

【0107】オレフィン類〔例えば、ジシクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソプレン、クロロプレン、ブタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン等]；スチレン類〔例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステル等]；

【0108】ビニルエーテル類〔例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル等；その他のモノマーとして、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルピロリドン、ビニリデンクロライド、メチレンマロンニトリル、ビニリデン等]、等が挙げられる。

【0109】また、イオン性基を有するビニルポリマーは、前記一般式 (I) で表されるモノマー [A] と、他のイオン性基を有するモノマーとを共重合させて作製できる。前記イオン性基を有するモノマーとしては、アニオン性基を有するモノマー、カチオン性基を有するモノマーが挙げられる。前記アニオン性基を有するモノマーとしては、例えば、カルボン酸モノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー等が挙げられる。

36

【0110】前記カルボン酸モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロトン酸、イタコン酸モノアルキルエステル（例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチル等）、マレイン酸モノアルキルエステル（例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル等）等が挙げられる。

【0111】前記スルホン酸モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシアルカンスルホン酸（例えば、アクリロイルオキシエタンスルホン酸、アクリロイルオキシプロパンスルホン酸等）、メタクリロイルオキシアルカンスルホン酸（例えば、アクリロイルオキシエタンスルホン酸、アクリロイルオキシプロパンスルホン酸等）、アクリルアミドアルカンスルホン酸（例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸等）、メタクリルアミドアルカンスルホン酸（例えば、2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸等）等が挙げられる。

【0112】前記リン酸モノマーとしては、例えば、ビニルホスホン酸、メタクリロイルオキシエタンホスホン酸等が挙げられる。

【0113】これらのアニオン性基を有するモノマーの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドアルキルスルホン酸、メタクリルアミドアルキルスルホン酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸がより好ましい。

【0114】前記カチオン性基を有するモノマーとしては、例えば、ジアルキルアミノエチルメタクリレート、ジアルキルアミノエチルアタクリレート等の3級アミノ基を有するモノマーが挙げられる。

【0115】また、非イオン性分散性基を含有するモノマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとカルボン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとスルホン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとリン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとイソシアネート基含有モノマーから形成されるビニル基含有ウレタン、ポリビニルアルコール構造を含有するマクロモノマー等が挙げられる。

【0116】前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのエチレンオキシ部の繰り返し単位数として

(20)

37

は、8～50が好ましく、10～30がより好ましい。
前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基の炭素原子数としては、1～20が好ましく、1～12がより好ましい。

【0117】前記モノマー〔A〕、前記他のモノマー〔B〕は、それぞれ一種単独で用いてもよいし2種以上を併用してもよい。前記モノマー〔A〕、前記他のモノマー〔B〕は、種々の目的（例えば、酸含量調節、Tg調節、溶解性改良、分散物安定性等）に応じて適宜選択される。尚、前記ビニルポリマーにおいて、前記イオン性基は、アルカリ金属イオン（例えば、Na⁺、K⁺等）や、アンモニウムイオンと塩を形成していてもよい。

【0118】ビニルポリマーに占める前記モノマー〔A〕の質量比としては、20～100質量%が好ましく、40～100質量%がより好ましく、60～100質量%が更に好ましく、60～95質量%が特に好ましい。

【0119】前記ビニルポリマーがイオン性基を有する場合、該イオン性基の含有量としては、0.2～4.0 mmol/gが好ましく、0.3～3.0 mmol/gがより好ましく、0.5～2.0 mmol/gが特に好ましい。前記イオン性基の含有量が、0.2 mmol/g未満であると、ポリマーの自己乳化性が小さくなることがあり、4.0 mmol/gを超えると、水溶性が高くなり、油性染料の分散性が低下することがある。

【0120】前記ビニルポリマーの分子量(Mw)としては、1000～200000が好ましく、3000～100000がより好ましく、5000～80000が更に好ましく、5000～50000が特に好ましい。前記分子量が、1000未満であると、安定な分散物を得るのが難しくなる傾向にあり、200000を超えると、有機溶剤への溶解性が悪くなったり、溶解はしても、該溶液の粘度が増加して分散し難くなる傾向にあるので好ましくない。

【0121】以下、前記ビニルポリマーの具体例（例示化合物P-1～P-22）を列挙する。但し、本発明においては、これらに限定されるものではない。尚、VMで示されるモノマーは既述のモノマー〔A〕の例示化合物を表し、カッコ内の比は質量比を表し、分子量は重量平均分子量を表す。

【0122】(P-1) VM-1/n-ブチルメタクリレート/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体 (50:40:10)、分子量15000、イオン性基0.7 mmol/g

(P-2) VM-1/イソブチルメタクリレート/ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し単位数=約23)のメタクリル酸エステル/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (60:15:10:15)、分子量9000、イオン性基0.7 mmol/g

38

(P-3) VM-1/イソブチルメタクリレート/メチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (40:30:20:10)、分子量9000、イオン性基1.2 mmol/g

(P-4) VM-1/ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し単位数=約45)のメタクリル酸エステル/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体 (75:20:5)、分子量10400、イオン性基0.3 mmol/g

(P-5) VM-1/スチレン/アクリル酸共重合体 (70:20:10)、分子量22000、イオン性基1.4 mmol/g

(P-6) VM-1/2-エチルヘキシルアクリレート/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体 (65:25:10)、分子量8700、イオン性基0.7 mmol/g

(P-7) VM-1/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体 (80:20)、分子量12000、イオン性基1.4 mmol/g

(P-8) VM-1/N-ビニルピロリドン/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体 (65:30:5)、分子量11000、イオン性基0.3 mmol/g

(P-9) VM-1/2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート/スチレンスルホン酸共重合体 (55:30:15)、分子量7800、イオン性基0.8 mmol/g

(P-10) VM-1/テトラヒドロフルフリルアクリレート/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体 (60:30:10)、分子量13000、イオン性基0.7 mmol/g

【0123】(P-11) VM-2/sec-ブチルメタクリレート/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体 (60:30:10)、分子量10000、イオン性基0.7 mmol/g

(P-12) VM-2/n-プロピルメタクリレート共重合体 (70:30)、分子量7000、イオン性基0 mmol/g

(P-13) VM-2/p-メチルスチレン/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体 (60:30:10)、分子量21000、イオン性基0.7 mmol/g

(P-14) VM-2/エチルメタクリレート/ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し単位数=約23)のメタクリル酸エステル/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体 (60:20:15:5)、分子量28000、イオン性基0.3 mmol/g

(P-15) VM-1/VM-2/イソプロピルメタクリレート/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体 (40:40:15:5)、分子量13000、イオン性基0.3 mmol/g

(P-16) VM-2/N,N-ジフェニルアクリルアミド/アクリル酸共重合体 (60:30:10)、分子量21000、イオン性基1.4 mmol/g

(P-17) VM-2/n-プロピルアクリレート/N-フェニルアクリルアミド共重合体 (50:20:30)、

(21)

39

分子量15000、イオン性基0mmol/g

(P-18) VM-13/スチレン/アクリル酸共重合体(60:20:20)、分子量5000、イオン性基2.8mmol/g

(P-19) VM-13/スチレン/スチレンスルホン酸共重合体(45:30:25)、分子量14000、イオン性基1.4mmol/g

(P-20) VM-1/VM-2/1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルメタクリレート/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体(40:30:20:10)、分子量15500、イオン性基0.7mmol/g

(P-21) VM-1/イソブチルメタクリレート/ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し単位数=約45)のメタクリル酸エステル/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体(40:35:20:5)、分子量15500、イオン性基0.3mmol/g

(P-22) VM-1/VM-2共重合体(60:40)、分子量15700、イオン性基0mmol/g

【0124】次に、ビニルポリマーの製造方法の一例を示す。本発明においては、これらに限定されるものではない。尚、以下において「部」は「質量部」を表す。

ービニルポリマーP-4の製造ー

リン酸エステル部含有モノマー(前記例示化合物VM-1)36部、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し単位数=約45)のメタクリル酸エステル9.6部、2-カルボキシエチルアクリレート2.4部、ドデシルメルカプタン0.7部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)

0.1部、IPA20部、THF20部からなる混合液を調製した。続いて、THF10部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.05部をフラスコに仕込み、窒素シール下で攪拌しながら、65℃まで昇温させた後、これに前記混合液を3時間かけて滴下し、滴下終了後2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を0.05部加え、更に同温度で5時間反応させた。反応後得られたポリマーの溶液を減圧濃縮し、目的のビニルポリマーP-4を48部得た。重量平均分子量は、10400(GPC, PS換算)であった。

【0125】ー着色微粒子分散物の製造ー

本発明の着色微粒子分散物は、前記油性染料と前記ビニルポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体(少なくとも水を含有する水性液)に分散することにより製造される。具体的には、例えば、予め前記ビニルポリマーの分散物を調製し、これに前記油性染料を含浸させる方法、あるいは共乳化分散法等が挙げられる。これらの中でも、前記共乳化分散法が好ましく、該共乳化分散法としては、前記油性染料と前記ビニルポリマーとを含有する有機溶媒相に水を投入して乳化させること、及び水

40

中に前記油性染料と前記ビニルポリマーとを含有する有機溶媒相を投入して乳化させることのいずれかにより、微粒子化させる方法が好適に挙げられる。

【0126】まず、予め前記ビニルポリマーの分散物を調製し、これに前記油性染料を含浸させる方法について説明する。この方法の第一の例は、前記ビニルポリマー分散物を調製する第一の工程と、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ビニルポリマー分散物とを混合し着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第二の例は、前記ビニルポリマー分散物を調製する第一の工程と、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記ビニルポリマー分散物と前記染料微粒子分散液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

【0127】次に、前記共乳化分散法について説明する。この方法の第一の例は、有機溶剤に前記油性染料と、前記ビニルポリマーとを溶解したビニルポリマー染料溶液を調製する第一の工程と、前記ビニルポリマー染料溶液と、少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第二の工程とを含む。この方法の第二の例は、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製する第一の工程と、前記ビニルポリマーを溶解したビニルポリマー溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ビニルポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第三の例は、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第一の工程と、前記ビニルポリマーを溶解したビニルポリマー溶液を調製し、このビニルポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合してビニルポリマー微粒子分散液を作製する第二の工程と、前記染料微粒子分散液と前記ビニルポリマー微粒子分散液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第四の例は、有機溶剤に前記ビニルポリマーを溶解したビニルポリマー溶液を調製する第一の工程と、前記油性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記ビニルポリマー溶液と前記染料微粒子分散液とを混合し着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

【0128】前記着色微粒子分散物において、前記ビニルポリマーの使用量としては、前記油性染料100質量部に対し、10~1000質量部が好ましく、20~400質量部がより好ましい。前記ビニルポリマーの使用量が、10質量部未満であると、微細で安定な分散がし難くなる傾向があり、1000質量部を超えると、着

(22)

41

色微粒子分散物中の前記油性染料の割合が少なくなり、前記着色微粒子分散物を水系インクとして使用した場合に配合設計上の余裕がなくなる傾向がある。

【0129】前記着色微粒子においては、前記ビニルポリマー中に前記油性染料が分散されているのが好ましい。前記着色微粒子の着色微粒子分散物における含有量としては、1～45質量%が好ましく、2～30質量%がより好ましい。前記含有量は、希釈、蒸発、限外濾過等により適宜調整することができる。前記着色微粒子の平均粒径としては、1～500nmが好ましく、3～300nmがより好ましく、5～150nmが特に好ましく、5～100nmが最も好ましい。前記平均粒径は、遠心分離、濾過等により調整することができる。

【0130】—有機溶剤—

前記着色微粒子分散物を製造する際に用いる有機溶剤としては、特に制限はなく、前記油性染料や前記ビニルポリマーの溶解性に基づいて適宜選択することができる。

【0131】前記有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル等のエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤等が挙げられる。これらの有機溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0132】前記有機溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば特に制限はないが、前記ビニルポリマー100質量部に対し、10～2000質量部が好ましく、100～1000質量部がより好ましい。前記有機溶剤の使用量が、10質量部未満であると、着色微粒子の微細で安定な分散がし難くなる傾向があり、2000質量部を超えると、前記有機溶剤を除去するための脱溶媒と濃縮の工程が必須になり、かつ配合設計上の余裕がなくなる傾向がある。

【0133】前記有機溶剤は、前記有機溶剤の水に対する溶解度が10%以下である場合、あるいは、前記有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散物の安定性の点で除去されるのが好ましい。前記有機溶剤の除去は、常圧～減圧条件で10℃～100℃で行うことができ、常圧条件で40～100℃、又は減圧条件で10～50℃で行うのが好ましい。

【0134】—添加剤—

本発明の着色微粒子分散物は、本発明の効果を害しない範囲内において、目的に応じて適宜選択した添加剤を含

42

んでいてもよい。前記添加剤としては、例えば、中和剤、疎水性高沸点有機溶媒、分散剤、分散安定剤等が挙げられる。

【0135】前記中和剤は、前記ビニルポリマーが未中和のイオン性基を有する場合に、着色微粒子分散物のpH調節、自己乳化性調節、分散安定性付与等の点で好適に使用することができる。前記中和剤としては、有機塩基、無機アルカリ等が挙げられる。

【0136】前記有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等が挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等）、アンモニア等が挙げられる。前記中和剤は、着色微粒子分散物における分散安定性を向上させる観点からは、pH4.5～10.0となるよう添加するのが好ましく、pH6.0～10.0となるよう添加するのがより好ましい。

【0137】前記疎水性高沸点有機溶媒は、着色微粒子分散物の粘度、比重、及び印字性能の調整等に用いられ、特に、微粒子の分散物が得られ、分散性及び分散安定性をより向上させることができる点では添加する方が好ましい。前記疎水性高沸点有機溶媒としては、疎水性であり、沸点が150℃以上のものが好ましく、170℃以上のものがより好ましい。ここで「疎水性」とは、25℃における蒸留水に対する溶解度が3%以下であることをいう。また、前記疎水性高沸点有機溶媒の誘電率は3～12であるのが好ましく、4～10であるのがより好ましい。尚、ここで、誘電率とは25℃における真空に対する比誘電率をいう。

【0138】前記疎水性高沸点有機溶媒としては、米国特許第2,322,027号明細書、特願2000-203857号明細書に記載等に記載の化合物を用いることができる。具体的には、リン酸トリエステル類、フタル酸ジエステル類、アルキルナフタレン類、安息香酸エステル類等が挙げられる。これらは、目的に応じ、常温で液体、固体の何れのものも使用できる。前記疎水性高沸点溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば特に制限はないが、前記ビニルポリマー100質量部に対し、0～1000質量部が好ましく、0～300質量部がより好ましい。

【0139】前記分散剤及び／又は前記分散安定剤は、前記ビニルポリマー分散物、前記ビニルポリマー溶液、染料溶液、少なくとも水を含む溶液等のいずれに添加してもよいが、前記ビニルポリマー及び／又は染料微粒子分散液を調製する前工程の、前記ビニルポリマー、染料溶液、水を含む溶液に添加するのが好ましい。前記分散剤、分散安定剤としては、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、水溶性又は水分散性の低分子化

合物、オリゴマー等、が挙げられる。前記分散剤、分散安定剤の添加量としては、前記油性染料と前記ビニルポリマーとの合計に対し、0～100質量%が好ましく、0～20質量%がより好ましい。

【0140】本発明の着色微粒子分散物は、各種分野において使用することができるが、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録インク等に好適であり、以下の本発明のインクジェット記録用インクに特に好適に使用することができる。

【0141】（インクジェット記録用インク）本発明のインクジェット記録用インクは、前記本発明の着色微粒子分散物を含有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有していてもよい。

【0142】—その他の成分—

前記その他の成分は、本発明の効果を害しない範囲内において含有され、例えば、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤、等の公知の添加剤が挙げられる。

【0143】前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において前記インクジェット記録用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0144】前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。該乾燥防止剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらの中でも、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの乾燥防止剤は、前記インクジェット記録用インク中に10～50質量%含有することが好ましい。

【0145】前記浸透促進剤は、インクジェット記録用インクを紙によりよく浸透させる目的で好適に使用される。

【0146】前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、

ール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等が挙げられる。前記浸透促進剤は、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）等を生じない範囲内で含有され、インクジェット記録用インク中に5～30質量%程度含有されれば通常十分な効果を発揮する。

【0147】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤等が挙げられる。

【0148】前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。前記有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類、等が挙げられる。前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体、等が挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのI～J項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0149】前記防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

【0150】前記pH調整剤としては、前記中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。前記p

(24)

45

H調整剤は、インクジェット記録用インクの保存安定性を向上させる目的で、前記インクジェット記録用インクがpH6~10となるように添加するのが好ましく、pH7~10となるように添加するのがより好ましい。

【0151】前記表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオン又はアニオン界面活性剤等が、好適に挙げられる。尚、本発明のインクジェット記録用インクの表面張力としては、25~70mN/mが好ましく、25~60mN/mがより好ましい。また、本発明のインクジェット記録用インクの粘度としては、30mPa・S以下が好ましく、20mPa・S以下がより好ましい。

【0152】前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0153】(インクジェット記録方法)本発明のインクジェット記録方法においては、前記インクジェット記録用インクを用いて受像材料に記録を行うが、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0154】-受像材料-

前記受像材料としては、特に制限はなく、公知の被記録材、例えば、普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。前記被記録材の中でも、インクジェット専用紙が好ましく、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報、等に記載されているものがより好ましい。

【0155】また、本発明においては、前記受像材料の中でも、以下の記録紙及び記録フィルムが特に好ましい。

【0156】前記記録紙及び記録フィルムは、支持体と受像層とを積層してなり、必要に応じて、バックコート層等のその他の層をも積層して成る。尚、受像層をはじめとする各層は、それぞれ1層であってもよいし、2層以上であってもよい。

【0157】前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等を添加混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能であり、また、これらの外、合成紙、プラスチックフィルムシート等であってもよい。

46

【0158】前記支持体の厚みとしては、10~250μm程度であり、坪量は10~250g/m²が望ましい。

【0159】前記支持体には、前記受像層を設けてもよいし、前記バックコート層を更に設けてもよく、また、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後に、前記受像層及び前記バックコート層を設けてもよい。また、前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0160】前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー等)でラミネートした紙、及びプラスチックフィルムが好ましく用いられる。前記ポリオレフィン中に、白色顔料(例えば、酸化チタン、酸化亜鉛等)又は色味付け染料(例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジム等)を添加することがより好ましい。

【0161】前記受像層には、顔料、水性バインダー、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤が含有される。

【0162】前記顔料としては、白色顔料が好ましく、該白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂、等の有機顔料等が好適に挙げられる。これらの白色顔料の中でも、多孔性無機顔料が好ましく、細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等がより好ましい。前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸、及び、湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、含水珪酸を使用することが特に好ましい。

【0163】前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体、等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが、前記顔料に対する付着性、及び受像層の耐剥離性の点で好ましい。

【0164】前記媒染剤としては、不動化されているこ

(25)

47

とが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。前記ポリマー媒染剤としては、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤が特に好適に挙げられる。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0165】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、カチオン樹脂が好適に挙げられる。前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらの中でも、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが特に好ましい。前記カチオン樹脂の含有量としては、前記受像層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、3~10質量%がより好ましい。

【0166】前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられ、これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。

【0167】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。前記界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載されたものが挙げられる。前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油等）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂等）が含まれる。前記有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0168】前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。

【0169】前記バックコート層には、白色顔料、水性

48

バインダー、その他の成分が含有される。

【0170】前記白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0171】前記水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

【0172】前記その他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0173】尚、前記記録紙及び記録フィルムにおける構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。前記ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを、前記媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加するとカールを防止することができる。

【0174】本発明のインクジェット記録方式には、特に制限はなく、公知の方法、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット（登録商標））方式等のいずれであってもよい。尚、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含

(26)

49

まれる。

【0175】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。尚、以下において「部」及び「%」は、特に断りがない限り、「質量部」及び「質量%」を表す。

【0176】(実施例1)

—製造例1(着色微粒子分散物(B-1)の調製)—
イソプロピルアルコール4部、tert-ブタノール6部、ビニルポリマー(例示化合物P-1)1.5部、及び油溶性染料(例示化合物M-1)0.5部の混合液に、2mol/Lの水酸化ナトリウムをビニルポリマーの酸が中和される量を徐々に加えた後、80℃まで昇温させた。その後、攪拌しながら水30部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分10%の着色微粒子分散物(B-1)を調製した。着色微粒子分散物(B-1)中の着色微粒子の粒径は、体積平均粒径で32nmであった(マイクロトラックUPA150;日機装(株)製で測定)。以下、これを着色微粒子分散物(B-1)と略記する。

【0177】—製造例2(着色微粒子分散物(B-2)の調製)—

酢酸エチル3部、シクロヘキサノン0.5部、ビニルポリマー(例示化合物P-21)1.4部、油溶性染料(例示化合物M-11)0.6部の混合液を調製した。一方、前記ビニルポリマーの酸が中和される量の2mol/L水酸化ナトリウム、水15部、及びジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム0.2部の混合液を調製した。前記2種の混合液を合わせ、ホモジナイザーにて混合乳化した後、減圧下40℃で濃縮し、固形分8.3%の着色微粒子分散物(B-2)を調製した。着色微粒子分散物(B-2)中の着色微粒子の粒径は、体積平均粒径で46nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(B-2)と略記する。

【0178】—製造例3(着色微粒子分散物(B-3)の調製)—

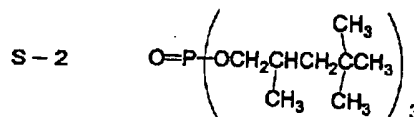
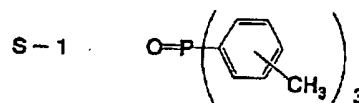
油溶性染料(例示化合物M-6)6.4部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム8.0部、及びビニルポリマー(例示化合物P-1)5.1部を、下記疎水性高沸点有機溶媒(S-1)7.7部及び酢酸エチル50部の混合溶液に加え70℃にて溶解させた。溶解途中でビニルポリマーの酸が中和される量の2mol/L水酸化ナトリウムを徐々に添加した。この液に400部の脱イオ

50

ン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒子分散物を作製した。次に、この粗粒子分散物をマイクロフレイダイザー(MICROFLUIDEX INC)にて60MPa(600bar)の圧力で5回通過させて微粒子化した。更に、出来上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて256部に濃縮し、着色微粒子分散物(B-3)を調製した。着色微粒子分散物(B-3)中の着色微粒子の粒径は、体積平均粒径で25nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(B-3)と略記する。

【0179】

【化18】



20

【0180】—製造例4~10(着色微粒子分散物(B-4)~(B-10)の調製)—

前記製造例1と類似の方法により、下記表1に示す着色微粒子分散物(B-4)~(B-5)〔製造例4~5〕を、前記製造例2と類似の方法により、下記表1に示す着色微粒子分散物(B-6)〔製造例6〕を、前記製造例3と類似の方法により、下記表1に示す着色微粒子分散物(B-7)~(B-10)〔製造例7~10〕をそれぞれ製造した。

【0181】各製造例で用いたビニルポリマー及び油溶性染料を下記表1に示す。尚、比較例の製造例9~10では、下記ビニルポリマー(PH-1、PH-2)を使用し、既述のモノマー[A]を重合成分として含んでいない。

PH-1: ポリ(n-ブチルメタクリレート)、分子量15000

PH-2: イソブチルメタクリレート/ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し単位数=約45)のメタクリル酸エステル/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体(75:20:5)、分子量17000

【0182】

【表1】

30

40

(27)

51

52

製造例	着色微粒子分散物	ビニルポリマー		油溶性染料	疎水性高沸点有機溶媒	分散性	粒径 [nm]	備考
		種類 (*2)	イオン性基含有量 [mmol/g]					
1	B-1	P-1	0.7	M-1	-	良好	32	本発明
2	B-2	P-2 1	0.3	M-1 1	-	良好	46	本発明
3	B-3	P-3	1.2	M-6	S-1	良好	25	本発明
4	B-4	P-2 1	0.3	C-1	-	良好	54	本発明
5	B-5	P-1 1	0.7	C-3	-	良好	47	本発明
6	B-6	P-1 5	0.3	C-7	-	良好	43	本発明
7	B-7	P-4	0.3	M-4	S-1、S-2 (*1)	良好	27	本発明
8	B-8	P-2 1	0.3	M-1 2	S-1、S-2 (*1)	良好	20	本発明
9	B-9	PH-1	0	M-4	S-1、S-2 (*1)	不良	-	比較例
10	B-10	PH-2	0.3	M-1 2	S-1、S-2 (*1)	不良	-	比較例

*1: S-1及びS-2の使用量は、S-1:S-2=36:64の重量比とした。

*2: Pで示されるビニルポリマーは、既述の例示化合物である。

【0183】上記表1の結果から、前記一般式(1)で表されるモノマー[A]を重合成分に含むビニルモノマーを使用した着色微粒子分散物(B-1)～(B-8)では、分散物の凝集がなく、粒径が小さく分散性の良好な着色微粒子分散物を製造することができた。また、特に疎水性高沸点有機溶媒を用いた着色微粒子分散物(B-3)、(B-7)及び(B-8)では、より微粒子の分散物が得られ、分散性、分散安定性に特に優れていた。一方、前記一般式(1)で表されるモノマー[A]を重合成分に含むビニルモノマーを使用しなかった着色微粒子分散物(B-9)及び(B-10)では、疎水性高沸点有機溶媒を含む場合でも分散不良を生じた。

【0184】(実施例2)

<インクセット101の作製>前記例示のマゼンタ染料(例示化合物M-6、油溶性染料)5部、ビニルポリマー(例示化合物P-1)1.25部、前記疎水性高沸点有機溶媒(S-1)3.63部、前記疎水性高沸点有機溶媒(S-2)6.38部及びジオクチルスルホコハク酸ナトリウム3.13部を、酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。更に、これに2mol/L水酸化ナトリウムをビニルポリマーの酸が中和されるまで加えた。

【0185】次に、この粗粒分散物を高圧乳化機マイク

ロフルイダイザー(MICROFLUIDEX INC)にて60MPa(600bar)の圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更に、出来上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行い、着色微粒子分散物を得た。こうして得られた着色微粒子分散物に、ジエチレングリコール110部、グリセリン50部、SURFYNO L465(Air Products & Chemicals社)5.5部、尿素46.0部、トリエタノールアミン7.5部、ベンゾトリアゾール0.075部、防腐剤2.5部、及び合計1000部となるだけの脱イオン水を添加して、ライトマゼンタインクを作製した。

【0186】前記ライトマゼンタインクの作製において、油溶性染料、疎水性高沸点有機溶媒の量、ビニルポリマーの量、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムの量を下記表2に示すように代えて、前記ライトマゼンタインクの作製と同様にして、マゼンタインク、ライトシアインク、シアインク、イエローインク及びブラックインクを各々作製し、6種類のインクからなるインクセット101を作製した。ここで、イエローインク及びブラックインクに用いた染料YY-1の構造式を以下に示す。

【0187】

【表2】

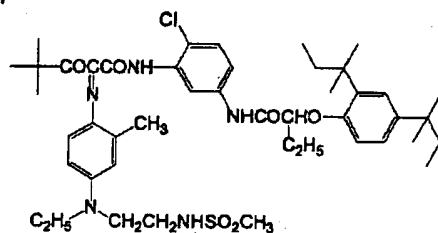
(28)

	53		54			
	ライト マゼンタインク	マゼンタインク	ライト シアンインク	シアンインク	イエローインク	ブラックインク
染料	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	YY-1 27.2g	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g
高沸点有機溶媒	S-1 3.63g S-2 6.38g	S-1 14.52g S-2 25.52g	S-1 6.75g S-2 11.9g	S-1 27.0g S-2 47.6g	S-1 19.74g S-2 34.7g	S-1 30.6g S-2 53.8g
解離性基含有ポリマー	P-1 1.25g	P-1 5.0g	P-1 2.33g	P-1 9.3g	P-1 6.8g	P-1 10.6g
ジメチルスルホ キシドナトリウム	3.13g	12.5g	11.6g	46.4g	34.0g	52.7g
ジエチレングリコール	110.0g	110.0g	110.0g	110.0g	110.0g	110.0g
尿素	46.0g	46.0g	46.0g	46.0g	46.0g	46.0g
グリセリン	50.0g	50.0g	50.0g	50.0g	50.0g	50.0g
サーフィノール465	5.5g	5.5g	5.5g	5.5g	5.5g	5.5g
トリエタノールアミン	7.5g	7.5g	7.5g	7.5g	7.5g	7.5g
ベンゾトリアゾール	0.075g	0.075g	0.075g	0.075g	0.075g	0.075g
防腐剤 Proxel XL2	2.5g	2.5g	2.5g	2.5g	2.5g	2.5g
体積平均粒径	28nm	32nm	30nm	37nm	38nm	47nm

【0188】

【化19】

YY-1



【0189】—インクセット102～107の作製—
前記インクセット101の作製において、油性染料、

ビニルポリマーを下記表3及び4に示すように代え、前記インクセット101の作製と同様にしてインクセット102～106を作製した。また、水溶性染料を用いた比較用のインクセットとして、下記表5の組成となるようにインクセット107を作製した。尚、前記インクセット102～107に用いた染料（YY-2、MM-2～3、CC-2～3、A-1～7）の構造式を以下に示す。

30 【0190】

【表3】

(29)

55

56

インクセット	ライト マゼンタインク	マゼンタインク	ライト シアンインク	シアンインク	イエローインク	ブラックインク	備考
101	染料	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2	3.63g/6.38g	14.52g/25.52g	6.75g/11.9g	27.0g/47.6g	30.6g/53.8g	
	ビニルポリマー	P-1 1.25g	P-1 5.0g	P-1 2.33g	P-1 9.3g	P-1 10.6g	
	体積平均粒径	28nm	32nm	30nm	37nm	47nm	
102	染料	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2	3.63g/6.38g	14.52g/25.52g	6.75g/11.9g	27.0g/47.6g	30.6g/53.8g	
	ビニルポリマー	P-6 1.25g	P-6 5.0g	P-6 2.23g	P-6 9.8g	P-6 10.6g	
	体積平均粒径	42nm	50nm	43nm	55nm	82nm	
103	染料	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2	0.81g/1.42g	3.26g/5.73g	1.51g/2.66g	6.06g/10.7g	6.87g/12.1g	
	ビニルポリマー	P-3 10.0g	P-3 40.0g	P-3 18.6g	P-3 74.6g	P-3 84.4g	
	体積平均粒径	38nm	38nm	35nm	37nm	45nm	

【0191】

【表4】

(30)

57

58

インクセット	ライト マゼンタインク	マゼンタインク	ライト シアインク	シアインク	イエローインク	ブラックインク	備考
104	染料	MM-2 3.6g	CC-2 17.4g	CC-2 69.6g	YY-2 26.5g	MM-2 6.5g CC-2 34.8g YY-2 13.3g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2	2.6g/4.6g	10.5g/18.5g	12.6g/22.1g	50.5g/88.7g	39.6g/69.6g	
	ビニルポリマー	P-1 0.72g P-21 0.72g	P-1 2.88g P-21 2.88g	P-1 3.48g P-21 3.48g	P-1 5.3g P-21 5.3g	P-1 10.9g P-21 10.9g	
	体積平均粒径	30nm	34nm	29nm	36nm	46nm	
105	染料	MM-3 3.6g	MM-3 14.4g	CC-3 17.4g	CC-3 69.6g	MM-3 6.5g CC-3 34.8g YY-2 13.3g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2	2.6g/4.6g	10.5g/18.5g	12.6g/22.1g	50.5g/88.7g	39.6g/69.6g	
	ビニルポリマー	P-29 0.9g	P-29 3.6g	P-29 4.35g	P-29 17.4g	P-29 13.7g	
	体積平均粒径	40nm	38nm	38nm	50nm	57nm	
106	染料	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g	比較例
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2	3.63g/6.38g	14.52g/25.52g	6.75g/11.9g	27.0g/47.6g	30.6g/53.8g	
	ビニルポリマー	PH-2 1.25g	PH-2 5.0g	PH-2 2.33g	PH-2 9.3g	PH-2 10.6g	
	体積平均粒径	50nm	58nm	33nm	42nm	58nm	

【0192】

【表5】

(31)

59

60

	ライト マゼンタインク	マゼンタインク	ライト シアニンク	シアニンク	イエローインク	ブラックインク
染料	A-1 7.0g	A-1 28.0g	A-2 8.75g	A-2 35.0g	A-3 14.7g A-4 14.0g	A-5 20.0g A-6 20.0g A-7 20.0g A-3 21.0g
ジエチレングリコール	150.0g	110.0g	130.0g	200.0g	160.0g	20.0g
尿素	37.0g	46.0g	—	—	—	—
グリセリン	130.0g	130.0g	150.0g	180.0g	150.0g	120.0g
トリエチレングリコール モノethylエーテル	130.0g	140.0g	130.0g	140.0g	130.0g	—
ジエチレングリコール モノethylエーテル	—	—	—	—	—	230.0g
2-ピロリドン	—	—	—	—	—	80.0g
サ-741-N465	10.5g	11.5g	11.1g	9.8g	—	—
サ-741-N4TG	—	—	—	—	9.0g	8.5g
トリエタノールアミン	6.9g	7.4g	6.8g	6.7g	0.8g	17.9g
ベンゾトリアゾール	0.08g	0.07g	0.08g	0.08g	0.06g	0.06g
防腐剤 Proxel XL2	3.5g	2.5g	1.8g	2.0g	2.5g	1.8g

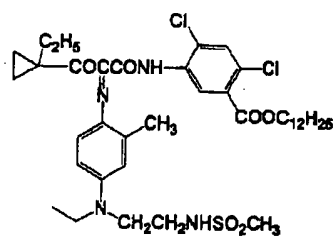
【0193】

【化20】

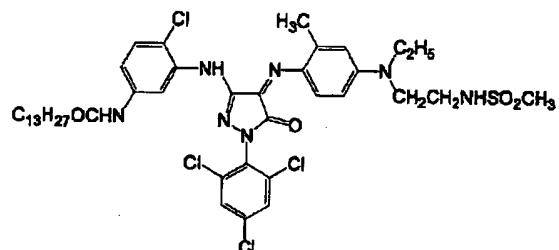
(32)

61
YY-2

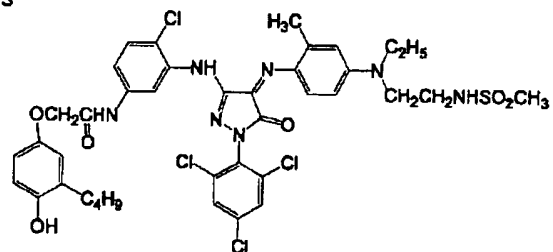
62



MM-2



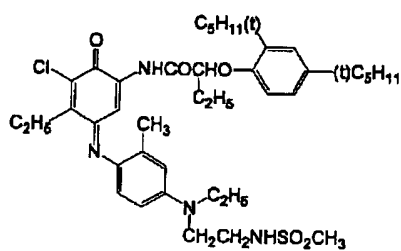
MM-3



【0194】

【化21】

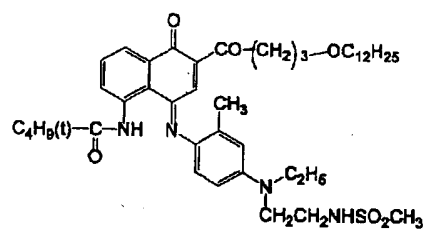
CC-2



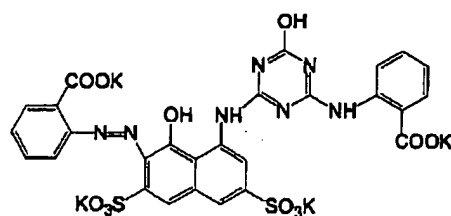
【0195】

【化22】

CC-3

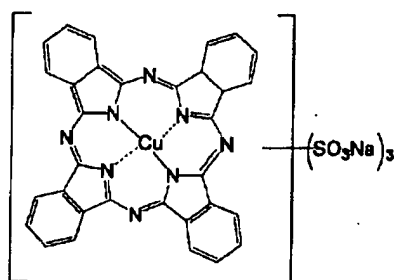


(33)

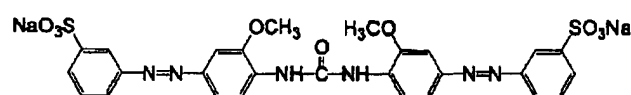
63
A-1

64

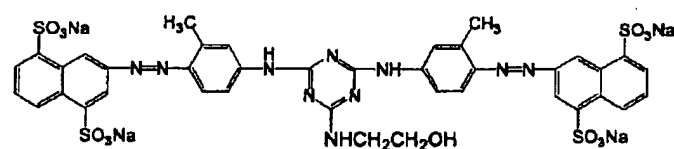
A-2



A-3



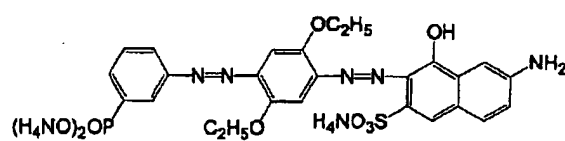
A-4



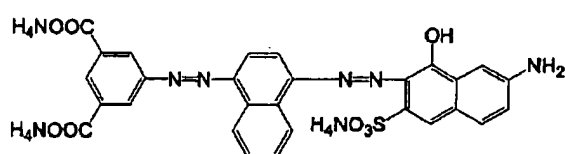
【0196】

* * 【化23】

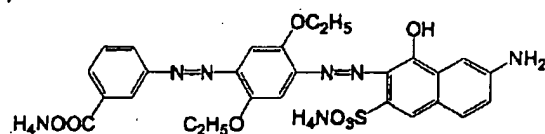
A-5



A-6



A-7



【0197】<評価>上記より得たインクセット101 (EPSON (株) 製のカートリッジに充填し、同機
 ~107を、インクジェットプリンターPM-670C 50 にてインクジェットペーパーフォト光沢紙EX (富士写

(34)

65

真フィルム（株）製；以下、「フォト光沢紙」という。）に画像を印字し、以下の評価を行った。測定、評価の結果を下記表6及び7に示す。

【0198】（印字性能の評価）

－印字性能①－

カートリッジをプリンタにセットし、全ノズルからのインクの吐出を確認した後、A4用紙10枚に画像を出力し、印字の乱れを以下の基準で評価した。

A： 印刷開始から終了まで印字の乱れが無かった。

B： 印刷開始から終了までに時々印字の乱れが認められた。

C： 印刷開始から終了まで印字の乱れが頻出した。

－印字性能②－

インクセット101～107を詰めた各カートリッジを60℃の環境下に7日間放置し、放置後のインクの状態、及び放置後のカートリッジを用いて印字性能①と同様の評価を行った時の各印字の乱れを評価した。

【0199】（乾燥性の評価）印字直後の画像部を指で触ったときの汚れ（擦過汚れ）を目視にて評価し、乾燥性が良好な（汚れが発生しなかった）ものを○、良好でないものを×とした。

（細線の滲みの評価）イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し、目視にて評価し、滲みが認められなかったものを○、若干の滲みが認められたものを△とした。

【0200】（耐水性の評価）画像形成したフォト光沢紙を1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させた後の滲みの程度を観察し、滲みが全くなかった場合をA、滲みが僅かに認められた場合をB、滲みの程度の多い場合をCとして、三段階に評価した。

*

【表6】

インク セット	印字性能 ①	印字性能 ②	乾燥性	細線の 滲み	耐水性	耐擦過性	紙依存性 (色調)	備考
101	A	A	○	○	A	A	○	本発明
102	A	A	○	○	A	A	○	本発明
103	A	A	○	○	A	A	○	本発明
104	A	A	○	○	A	A	○	本発明
105	A	A	○	○	A	A	○	本発明
106	A	C	○	○	A	A	○	比較例
107	A	A	○	△	C	A	×	比較例

【0204】

【表7】

66

*（擦過性の評価）印字後30分間経時した画像について、その画像部を消しゴムで擦って、画像部の濃度変化の有無を目視にて評価した。

A… 濃度変化が殆ど認められず、良好であった。

B… 濃度変化が認められた。

【0201】（紙依存性の評価）フォト光沢紙に印字された画像と、別途PPC用普通紙に同様にして印字された画像との色調を比較し、両画像間の色調差の小さい場合を○（良好）とし、両画像間の色調差の大きい場合を×（不良）として、二段階に評価した。

（耐光性の評価）画像を印字したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（アトラスC、I65）によりキセノン光（85000lux）を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率を求めこれを評価の指標とした。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。いずれの濃度でも色素残存率が80%以上の場合をA、1点又は2点が80%未満の場合をB、全ての濃度で80%未満の場合をCとして、三段階に評価した。

【0202】（暗熱堅牢性評価）印字後の画像を70～80%RHの環境条件下に7日間保存し、保存前後での画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率を求めこれを評価の指標とした。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。いずれの濃度でも色素残存率が80%以上の場合をA、1点又は2点が80%未満の場合をB、全ての濃度で80%未満の場合をCとして、三段階に評価した。

【0203】

(35)

インク セット	耐光性				暗熱堅牢性				備考
	Y	M	C	BK	Y	M	C	BK	
101	A	A	A	A	A	A	A	A	本発明
102	A	A	A	A	A	A	A	A	本発明
103	A	A	A	A	A	A	A	A	本発明
104	A	A	A	A	A	A	A	A	本発明
105	A	A	A	A	A	A	A	A	本発明
106	A	A	A	A	A	A	A	A	比較例
107	A	C	A	B	A	B	A	A	比較例

【0205】上記表6及び7の結果から、前記一般式
(1)で表されるモノマー〔A〕を重合成分に含むビニ
ルモノマーを使用した着色微粒子分散物を含むインクか
らなるインクセット101～105では、分散粒子の粒
径が小さく分散安定性、保存安定性に特に優れ、ノズル
先端での目詰まりも認められず印字適性に優れていた。
また、紙依存性がなく、発色性に優れ、色調に特に優
れ、インク浸透性にも優れ高濃度かつ高画質の画像が得
られた。しかも、印字後の画像は、耐水性、耐光性に優
れ、特に耐擦過性も良好であった。一方、前記一般式
(1)で表されるモノマー〔A〕を重合成分に含むビニ
ルモノマーを使用せずに作製したインクセット106で
は、分散安定性、保存安定性に欠け、印刷開始時から印
字の乱れを伴って高画質の画像を得ることができなかつ
た。また、水溶性染料を使用したインクセット107で
は、分散性には支障はないものの、印字後のインクの滲
み、耐水性、耐光性の点で特に劣り、色調（色相）の紙
依存性も大きく、また印字後の画像の堅牢性も不十分で
あった。

【0206】

【発明の効果】本発明によれば、取扱性、臭気、安全性
を備えると共に、分散粒子の粒径が小さく、分散物の分
散安定性及び保存安定性に特に優れる着色微粒子分散物
を提供することができる。また、取扱性、臭気、安全性
を備え、分散粒子の粒径が小さく分散安定性、保存安定
性に特に優れ、ノズル先端での目詰まりの発生がなく、
紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色
性、特に色調（色相）に優れ、写真画質用紙へのインク
浸透性にも優れ、記録後の耐光性、特に耐水性、耐擦過
性に優れ、高濃度かつ高画質に記録しうるインクジェ
ット記録用インクを提供することができる。更に、本発明
によれば、取扱性、臭気、安全性を備え、ノズル先端で
の目詰まりによる吐出不良を解消し、紙依存性がなく、
任意に選択した紙に印字した際の発色性、特に色調（色
相）に優れ、写真画質用紙へのインク浸透性にも優れ、
記録後の耐光性、特に耐水性、耐擦過性に優れ、高濃度
かつ高画質の記録を可能とするインクジェット記録方法
を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FI

テーマコード* (参考)

C 0 9 B 67/38

C 0 9 B 67/46

Z

67/46

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

Fターム(参考) 2C056 EA05 EA09 EA13 ED07 FC01

FC02

2H086 BA01 BA53 BA56 BA59 BA62

4J037 EE28

4J039 AD09 AD22 BC40 BC41 BE02

BE07 GA24

